

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **03207644 A**

(43) Date of publication of application: **10.09.91**

(51) Int. Cl

**B32B 15/08**  
**B29C 65/44**

(21) Application number: **02001739**

(22) Date of filing: **09.01.90**

(71) Applicant: **SEKISUI CHEM CO LTD**

(72)-Inventor: **TAKEMATSU TOSHIYUKI**  
**NAGURA TAICHIRO**

**(54) MANUFACTURE OF POLYETHYLENE COVERED METALLIC BODY**

**(57) Abstract:**

**PURPOSE:** To obtain modified polyethylene covered metallic body, in which the bonding strength between the modified polyethylene and the metal is high enough and also the bonding durability at high temperature of which is excellent, by a method wherein metallic surface is melt-coated with humidified silane graft modified polyethylene, which has been humidified under the specified temperature and humidity.

**CONSTITUTION:** By adding 0.2-5 pts.wt. of silane coupling agent to 100 pts.wt. of polyethylene, silane graft modified polyethylene is produced. The produced silane graft modified polyethylene is humidified under

the atmosphere having the temperature of 40-90°C and the absolute humidity of 50-100g/m<sup>3</sup> for one hour or longer. Metallic surface is melt-coated with the resultant humidified silane graft modified polyethylene. As the polyethylene used, high density polyethylene or the like is exemplified. As the silane coupling agent used, vinyltrimethoxysilane or the like is exemplified. Since the amount of silanol group, which is necessary for high adhesion properties, is produced from alkoxysilane group in the modified polyethylene by the proper humidification of the silane graft modified polyethylene, polyethylene having enough high bonding strength between the modified polyethylene and the metal.

COPYRIGHT: (C)1991,JPO&Japio

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-207644

⑬ Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)9月10日

B 32 B 15/08  
B 29 C 65/44

1 0 3

7148-4F  
2126-4F

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 ポリエチレン被覆金属体の製造方法

⑯ 特 願 平2-1739

⑰ 出 願 平2(1990)1月9日

⑱ 発 明 者 竹 松 敏 行 京都府京都市西京区松尾木曾町3番地の11

⑲ 発 明 者 名 倉 太 一 郎 京都府京都市南区久世大蔵町525番地の8

⑳ 出 願 人 積水化学工業株式会社 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

明 細 書

1. 発明の名称

ポリエチレン被覆金属体の製造方法

2. 特許請求の範囲

ポリエチレン100重量部に対してシランカップリング剤0.2～5重量部を加えてシラングラフト変性ポリエチレンを生成させ、該生成したシラングラフト変性ポリエチレンを温度が40～90℃、絶対湿度が50～100g/m<sup>3</sup>の雰囲気中で1時間以上加湿した後、該加湿したシラングラフト変性ポリエチレンを金属表面に熔融被覆することを特徴とするポリエチレン被覆金属体の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、ポリエチレン被覆金属体の製造方法に関するものであり、更に詳しくは、シラングラフト変性ポリエチレン被覆金属体の製造方法に関するものである。

[従来技術及び発明が解決しようとする課題]

金属表面には腐食防止の目的で樹脂が被覆され、該樹脂には化学的に安定でかつ安価であるポリエチレンが一般に用いられている。ところでポリエチレンは分子中に極性基を有しないために金属とは接着性を有さず金属表面にポリエチレンを被覆させることは困難である。そのため従来よりポリエチレンと金属とを接着させるために種々の方法が提案されている。例えば金属にエポキシなどのプライマーを塗布した後、ポリエチレンを接着させる方法がある。しかし、この方法ではプライマー塗布という工程が必要となるのでコストが高くなり、生産性を阻害する。また、ポリエチレン自体に接着性を付与する方法として特開昭57-12644号に開示された酸無水物によりポリエチレンを変性することによりポリエチレン分子中に極性基を持たせ、金属との接着性を向上させる方法がある。しかし、この方法では、ポリエチレンと金属がエステル基を介して結合しているため高温状態での接着耐久性に問題がある。

ポリエチレンに接着性を付与させる方法として、

前記酸無水物によるポリエチレン変性の代わりにシランカップリング剤によりポリエチレンを変性する方法が提案されている。該方法は、ポリエチレンにシランカップリング剤を用いてグラフト重合を行いポリエチレンにアルコキシシラン基を導入させる方法である。該アルコキシシラン基を導入したポリエチレンは、室温で放置すると、空気中の水分により加水分解反応を起こし該アルコキシシラン基はシラノール基に変化する。該シラノール基は極性基であるため金属との接着性をもち、しかも酸無水物による変性と比べて高温状態での接着耐久性にも優れている。しかしながら、前記アルコキシシラン基のシラノール基への反応速度は遅いため、低温低湿度の冬場では空気中の水分ではシラノール化が起こりにくく、そのためシラングラフト変性ポリエチレンと金属との接着強度が十分ではなかった。

本発明は、前記の問題点を解決するものであり、金属との接着強度が十分であり、高温状態での接着耐久性においても優れた変性ポリエチレン被覆

金属体の製造方法を提供することにある。

〔課題を解決するための手段〕

本発明は、前記の課題を解決するためになされたものであり、ポリエチレン100重量部に対してシランカップリング剤0.2～5重量部を加えてシラングラフト変性ポリエチレンを生成させ、該生成したシラングラフト変性ポリエチレン温度が40～90℃、絶対湿度が50～100g/m<sup>3</sup>の雰囲気中で1時間以上加湿した後、該加湿したシラングラフト変性ポリエチレンを金属表面に熔融被覆することを特徴とする。

本発明において使用されるポリエチレンには、高密度ポリエチレン(HDPE)、中密度ポリエチレン(MDPE)、低密度ポリエチレン(LDPE)、線形低密度ポリエチレン(LLDPE)などがあり、単一で、また、2種以上のものをブレンドして用いる。使用されるポリエチレンのメルトインデックス(MI)は1～30g/10分のものが好ましい。MIが1g/10分未満ではグラフト化によりMIはさらに低下するため、成

型加工性が悪化し、一方30g/10分を越えるとグラフト化しても引張特性が不十分となるからである。

本発明において使用されるシランカップリング剤には、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシランなどがある。シランカップリング剤は、ポリエチレン100重量部に対し0.2～5重量部の割合で使用される。シランカップリング剤が0.2重量部未満では、金属との十分な接着性をもつシラングラフト化されたポリエチレンが得られず、一方5重量部を越えると未反応のシランカップリング剤が残存し好ましくない。

ポリエチレンのシラングラフト化にあたっては、シランカップリング剤とともに有機過酸化物が使用される。該有機過酸化物としては、ジメチルパーオキシド、ジブチルパーオキシド、ジプロピオニルパーオキシドなどがある。

ポリエチレンのシラングラフト化は、例えば押し出し機を用いてポリエチレンにシランカップリ

ング剤と有機過酸化物を混合し、加熱熔融させて行う。

本発明においてシラングラフト変性ポリエチレンに施される加湿は40～90℃の雰囲気中で行う。加湿時の温度が40℃未満においてはアルコキシシラン基からシラノール基への反応が不十分であり高接着性のシラングラフト変性ポリエチレンが得られない。一方加湿時の温度が90℃を越えると生成したシラノール基同士が縮合架橋し、高接着性に必要なシラノール基が消滅し高接着性のシラングラフト変性ポリエチレンが得られない。本発明においてシラングラフト変性ポリエチレンに施される加湿は絶対湿度50～100g/m<sup>3</sup>の雰囲気中で行う。50g/m<sup>3</sup>未満では、アルコキシシラン基からシラノール基への反応が不十分であり高接着性のシラングラフト変性ポリエチレンが得られない。一方100g/m<sup>3</sup>を越えれば生成したシラノール基同士が縮合架橋し、高接着性に必要なシラノール基が消滅し高接着性のシラングラフト変性ポリエチレンが得られない。本発明に

においてシラングラフト変性ポリエチレンに施される加湿時間は、1時間以上行う。加湿時間が1時間未満の場合は、前記の加湿条件ではアルコキシシラン基からシラノール基への反応が不十分であり高接着性のシラングラフト変性ポリエチレンが得られない。また、加湿時間は好ましくは12時間以内で行う。12時間以上だと生成したシラノール基同士が縮合架橋し、高接着性に必要なシラノール基が消滅し高接着性のシラングラフト変性ポリエチレンが得られない恐れがあるからである。本発明において施される加湿は、例えばシラングラフト変性ポリエチレンを恒温恒湿槽に入れて行う。また、加湿後シラングラフト変性ポリエチレンの表面に結露を生じることがある。結露が生じた場合は金属に熔融被覆する際に、シラングラフト変性ポリエチレンに発泡が生じるので、加湿後に乾燥する必要がある。本発明において施される加湿条件によれば、加湿後のシラングラフト変性ポリエチレンのゲル分率は1%以下のものが得られる。ここでいうゲル分率とは、メッシュに包ん

だシラングラフト変性ポリエチレンを110℃～120℃に温めたキシレンに15時間程度浸せきした後における溶解せずにメッシュ中に残留した重量の浸せき前の重量に対する分率である。ゲル分率が1%を越えるとシラングラフト変性ポリエチレンの縮合架橋が進行しており、金属との高接着性が得られないだけでなく粘度も極端に低下するため、被覆成型が困難になる。

本発明において使用される金属は、アルミニウム、鉄鋼、銅などがある。シラングラフト変性ポリエチレンを熔融被覆する前に、金属の表面を脱脂、酸洗処理し該変性ポリエチレンとの接着性に適した状態にするのが好ましい。該変性ポリエチレンは、加熱熔融により金属表面に被覆される。

#### 〔本発明の効果〕

本発明によればシラングラフト変性ポリエチレンに適当な加湿が施され、高接着性に必要な量のシラノール基がアルコキシシラン基より該変性ポリエチレンに形成されているので金属との接着強度が十分なポリエチレンが得られる。

-7-

-8-

以下、実施例、比較例により本発明を説明する。

#### 実施例 1

LLDPE (MI: 5g/10分) 100重量部とビニルトリメトキシシラン (VTS-M) 10重量部とジブチルパーオキサイド 0.04重量部とを混合加熱熔融し、ペレット状のシラングラフト変性LLDPE (MI: 0.7g/10分、弾性率:  $2.2 \times 10^9 \text{ dyn/cm}^2$ ) を温度60℃、絶対湿度90g/m<sup>3</sup>に保たれた恒温恒湿槽に入れて8時間加湿処理を行った後、シラングラフト変性LLDPEをアルミニウム板に、温度200℃圧力40kgf/cm<sup>2</sup>で6分間加熱プレスして、シラングラフト変性ポリエチレン被覆金属体を製造した。このときアルミニウム板の厚みは1.5mm、シラングラフト変性ポリエチレンの厚みは2.0mmであった。次に当該シラングラフト変性ポリエチレン被覆金属体を幅2cmに切断してT型剥離法により接着強度を測定したところ、22.5kgfの接着強度を得た。また、加湿後プレス前のシラングラフト変性ポリエチレンの

ゲル分率は0%であった。結果を第1表に示す。

#### 実施例 2

加湿において温度80℃、絶対湿度80g/m<sup>3</sup>、1時間で行った以外は実施例1と同様に行った。結果を第1表に示す。

#### 実施例 3

加湿において温度50℃、絶対湿度50g/m<sup>3</sup>、10時間で行った以外は実施例1と同様に行った。結果を第1表に示す。

#### 比較例 1

ペレット状のシラングラフト変性LLDPEに加湿処理を行わない以外は実施例1と同様にしてシラングラフト変性LLDPE被覆金属体を製造した。結果を第1表に示す。

【以下余白】

第1表

		実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3
加 湿 条 件	温度(℃)	60	80	50		80	50
	絶対湿度(g/m <sup>3</sup> )	90	80	50		150	25
	処理時間(時間)	8	2	10		1	24
加湿後の ゲル分率(%)		0	0.5	0	0	2.0	0
膜厚強度 (kgf/2cm)		22.5	20.3	21.5	1.5	2.0	7.0

特許出願人

積水化学工業株式会社

代表者 廣田 肇